

层状金属复合材料技术创新及发展趋势综述

陈兴章

(上海市有色金属学会, 上海 200070)

摘要: 根据2016年10月由上海市有色金属学会于上海举行的“2016国际层状金属复合材料论坛暨第四届中国铝基复合材料技术与应用研讨会”上26位中国专家的演讲交流,综述了近期中国金属复合材料技术创新成果以及发展趋势。

关键词: 金属; 复合材料; 技术创新; 发展趋势; 综述

中图分类号: TG 249 **文献标志码:** A

Review of Laminar Composite Metal Material Manufacturing Technique

CHEN Xingzhang

(Nonferrous Metals Society of Shanghai, Shanghai 200070, China)

Abstract: According to the speech of the 26 Chinese experts from the “2016 International Laminated-metal Composite Materials Forum and the Fourth Chinese Aluminum Matrix Composite Technology and Application Seminar” held by Nonferrous Metals Society of Shanghai in Shanghai in October 2016, this paper summarizes the recent achievements of Chinese metal composite materials in technical innovation and the development of technological trends.

Keywords: metal; composite material; technical innovation; development trend; review

随着科学技术发展的突飞猛进,对材料提出了更为严苛的要求。金属基复合材料在设计上综合了各组元的优点,弥补了各组元的不足,具有单一金属或合金无法比拟的优异综合性能,成为当今材料科学的一个研究热点。

层状金属复合材料是利用复合技术使两种或两种以上物理、化学和力学性能不同的金属之间实现牢固冶金结合而得到的新型材料。其中的各层金属仍保持各自原有的特性,但其整体物理、化学和力学性能比单一金属有了很大的提高,因而可以满足特殊环境下对

材料性能的要求。例如AA3003/AA4004铝合金复合材料,外层为4系铝合金,内层为3系铝合金,这两种铝合金复合制得的材料,既能发挥3系铝合金耐腐蚀的优点,又能利用4系铝合金可焊性好的特点实现零件之间的良好连接,是制备汽车散热器等部件的理想材料。再如铝/钛复层材料,因其具有高强度、高硬度、高刚度和低密度以及较好的断裂韧性,成为航空航天领域最有应用潜力的轻质高性能复合材料之一。

我国层状金属复合材料及其制备技术的研发有较长的历史,尤以汽车热交换器用铝合金复合材料的

收稿日期: 2017-02-10

作者简介: 陈兴章(1942—),男,教授级高级工程师。研究方向: 有色金属材料研发生产及科技管理。
E-mail: cxzhang222@126.com

开发、生产和应用最为迅猛。20多年来,相继建成了格朗吉斯铝业(上海)有限公司、无锡银邦金属复合材料股份有限公司、长沙众兴铝业、上海华峰日轻铝业有限公司、邹平齐星工业铝材有限公司和昆山斯莱特铝业有限公司等较大型的层状铝基复合材料生产企业。除铝/铝复合材料外,我国研发、生产、应用的金属基复合材料还有铝/钢、铝/铜、铝/铅、钛/铜、铜/铝/铜、铝/铜/不锈钢、铜/钼/铜、钛/钢、不锈钢/碳钢等,甚至出现了金属与非金属复合材料的研究和应用。上海交通大学、东北大学、昆明理工大学、西安建筑科技大学、北京科技大学、同济大学、上海大学、大连理工大学、湖南大学、上海理工大学、上海工程技术大学等高校和宝山钢铁股份有限公司、洛阳铜-金属材料有限公司、苏州钎谷焊接材料科技有限公司等企业,在金属复合材料品种和制备工艺技术的研发创新方面均取得了丰硕成果。

1 钎焊式热交换器用铝合金复合材料

基于铝合金的低密度、高热导率、良好的力学性能及耐腐蚀性能等特性,基于20世纪70年代初的以铝代铜的使用、20世纪70年代后期的真空钎焊技术发展以及20世纪80年代无腐蚀性钎剂的发明,自1990年以来,铝合金复合材料逐步取代铜成为热交换器的主要材料,汽车铝热交换器被欧美国家广泛应用。在我国,随着汽车产业的飞速发展,铝热交换材料的应用日益增加。目前汽车热交换器铝化率已达到90%以上,汽车行业已成为应用铝合金复合材料的最大市场。2015年铝合金复合材料的国内用量达20万t(全球60万t)。在电站、工程机械、家用及商用空调领域,铝合金复合材料的国内用量分别为2.5万t(全球4万t)、2.5万t(全球5万t)、1万t(全球2万t)。

在完成了对外来产品的模仿和消化、建立完善的生产线实现规模化生产、提供符合市场需求的铝合金复合材料后,我国的铝基复合材料生产企业重点开展了以下的技术创新工作并取得成果。

1.1 超薄铝散热器用非复合翅片材料

近年来,汽车行业为改善燃油效率和汽车性能,提出了铝热交换器小型化和轻量化的要求。满足这一需求的最基本方法是对热交换器材料厚度减薄,为此,上海华峰日轻铝业有限公司开发了超薄铝散热器用非复合翅片材料。所开发的铝合金成分较标准AA3003铝合金和市场高强度非复合翅片合金含

更高的硅(0.7%~1.2%,质量分数,下同)和铁(0.7%~1.2%)。合金组织为密集细小的弥散相,强度高(H14热作模具钢,抗拉强度165~205 MPa,屈服强度>125 MPa),导电率达45%IACS;翅片材料钎焊性良好,没有熔蚀,具有高的焊后强度(抗拉强度144 MPa,屈服强度55 MPa)和细小的晶粒组织,箔材厚度为40~50 μm 。

1.2 钎焊式热交换器用铝合金复合材料

钎焊铝合金复合材料是目前热交换器领域应用最广泛的原材料,由芯材与皮材堆叠紧密结合而成,芯材承担主要使用功能,皮材承担焊接或其他(如防腐)辅助功能。常用的芯材为铝-锰合金,为热交换器部件提供必要的强度与耐蚀性能。具有低熔点的铝-硅合金,作为皮材在钎焊时先于芯材熔化,冷却时凝固形成焊接接头,使热交换器各部件(翅片、扁管、箱体等)产生连接。铝制热交换器(散热器、蒸发器、冷凝器、加热器、油冷器等)在汽车行业中的应用飞速发展。为适应汽车不断要求的轻量化,使组成铝制热交换器的主要材料壁厚日趋减薄,同时,提高铝质热交换器的耐腐蚀性能也是发展的关键技术之一。无锡银邦复合金属股份有限公司复合金属材料研究院从钎焊式热交换器用铝合金复合材料的腐蚀机理和影响因素研究入手,优化汽车水箱用翅片料、扁管料及主板料主流牌号的合金化设计:芯材添加微量铜元素(0.3%~0.5%),适当提高锰含量(1.5%);皮材添加适量锌元素(1.5%)。以此提高材料的耐蚀性,从而延长铝质热交换器使用寿命。

1.3 新一代多层管料和折叠铝扁管

开发具有超强抗腐蚀性能的新一代多层管料合金复合材料,研究折叠铝扁管在制冷空调行业微通道换热器中的应用。格朗吉斯铝业是世界领先的轧制铝钎焊换热器材料生产商,全球市场份额约20%。1996年在上海建立的格朗吉斯铝业(上海)有限公司是主要的生产基地和研发中心之一,为铝钎焊换热器制造商提供换热器集流管、扁管、翅片、边板和帽盖等部件的整套钎焊卷材,尤其是致力于满足客户的差异化需求。该公司对我国轧制铝钎焊换热器材料的发展起了先导作用。近年来,该公司研发中心针对制冷及空调行业采用微通道换热器需要应对的复杂腐蚀环境,开发了折叠铝扁管复合材料。此材料由5层组成,两面的最外层是钎焊层,中心是芯材层,芯材层与钎焊层之间有一层隔层(中间层),隔层系防腐层,作为阳极优先于芯材腐蚀。所开发的新一代多层管料合金复合材料用于折叠扁管制造微通

道换热器,经承压性能和换热性能测试,显示出优良的性能指标.目前,多孔折叠铝扁管主要用于汽车行业,但此项技术更适合于家用和商用的制冷及空调系统.

2 新型金属基复合材料

2.1 铜/铝、铜/铝/铜复合材料

中铝洛阳铜业有限公司与河南科技大学合作,采用半熔态铸轧复合技术(其工艺为:铜板、铝合金溶液—半溶态铸轧成型—不同压下率冷轧—冷轧板退火—界面层组织及复合板性能检测—加工成市场需求的复合板、带、箔材产品)生产出宽度 $>1\ 000\ \text{mm}$ 、厚度 $0.08\ \text{mm}$ 的铜/铝、铜/铝/铜复合板带材和箔材,填补了宽幅铜/铝复合材和复合箔材的世界空白,并成功应用于高低压电力电器、电子信息、通讯等企业.该类复合材料在电力、轨道交通、电子通讯、建筑装饰、电热厨具和新能源汽车等行业有很好的应用前景和市场需求.

2.2 轧制钢复合板、卷材

宝山钢铁股份有限公司(简称宝钢)是我国高端碳钢、不锈钢和特殊合金产品的提供者,宝钢具有很好的原材料、装备和工艺技术综合条件开发轧制复合材.宝钢自 2008 年开始研究复合轧制技术以来,大生产试制和技术取得突破,2014 年开始商业化供货并不断开发新的复合工艺和新产品,产品形态涵盖复合厚板、热轧复合卷和冷轧复合卷.轧制复合板品种包括耐蚀系列和耐磨系列:前者有奥氏体不锈钢与碳钢单面、奥氏体不锈钢与碳钢双面、超级奥氏体不锈钢与碳钢单面、铁素体不锈钢与碳钢单面、镍基合金与碳钢单面、钛合金与碳钢单面;后者有双相不锈钢与碳钢单面、马氏体不锈钢与碳钢单面(既耐磨又耐蚀)、中高级耐磨钢与碳钢以及碳锰钢与普碳钢.

2.3 铝/铅复合材料

铝/铅复合材料开发的目标市场是铅酸蓄电池极栅和湿法冶金极板.铅有良好的耐腐蚀性能,铝密度小、导电性好、强度和刚度较高.铝、铅两金属之间有很强的互补性,两者复合制备的铝/铅复合材料是制作湿法冶金阳极板的优良材料.然而铝/铅属非混溶合金体系,固态、液态均不互溶,也不生成化合物,铝/铅难以形成结合界面,给制备铝/铅复合材料带来很大困难.昆明理工大学通过界面热力学分析、理论计算和计算机模拟,找出形成共格或半共格界面的热力

学条件,成功解决了铝/铅界面复合问题,掌握了工业生产条件下制备铝/铅复合材料的技术.电镀锌生产应用表明,铝/铅复合阳极板与传统铝/银阳极板相比,质量减少 24.4%,弯曲强度提高 102.3%,极化电位降低 18.1%,析氧电位降低 5.2%,槽电压降低 7.2%,电流效率提高 2.8%,能耗降低 4.03%,腐蚀速率降低 47.5%,产锌量增加 10%,使用效果良好.

3 复合材料制备新技术

3.1 铝合金铸造复合技术

东北大学研究开发的铝合金铸造复合技术有连续浇铸法、双结晶器连铸法和充芯连铸法,突破固态支撑层润湿、表材同水平分流和三角区(水冷板与结晶器壁围成的三向冷却器)快速凝固 3 大技术.工业试验的 3004/4045 铝合金铸造复合锭尺寸厚 $630\ \text{mm}$ 、宽 $1\ 500\ \text{mm}$ 、长 $5\ 500\ \text{mm}$ 、重 $13\ \text{t}$.铸锭厚度中,芯材(3004 铝合金)厚 $420\ \text{mm}$,皮材(4045 铝合金)单面厚 $105\ \text{mm}$.采用铸造复合技术生产复合钎焊箔,可减少热轧和表面处理等工序,综合成材率提高 15%~20%,生产成本降低 10%~15%.东北大学研发的铸造复合材料品种还有纯铝/7075 铝合金、7151/7152 铝合金、3003/4045 铝合金复合棒、钢/铝合金复合轴瓦带、不锈钢/铝复合带和铝/不锈钢复合管材.

3.2 半固态成形技术应用于金属基复合材料制备

金属半固态成形技术(SSM)是一种介于金属液态成形(铸造)和金属固态成形(锻造)之间的成形技术,其核心是在金属凝固过程中控制形核和长大以获得组织细小、分布均匀、非枝晶的半固态合金浆料/坯料.SSM 技术制备金属基复合材料的方法有半固态搅拌铸造法、半固态电磁搅拌连铸法(如制备颗粒增强铝基复合材料)、半固态压力浸渗法和半固态压力复合法(用于制备颗粒增强金属基复合材料和多层复合板状材料).

3.3 离心复合铸造技术

北京科技大学基于层状复合材料的制备工艺,提出了特殊层状复合材料制备的新思路:采用离心复合铸造法制备双金属复合管坯技术;采用离心复合管坯+热挤压/热轧+冷轧工艺制备热轧双金属复合管和精密复合管技术;采用离心复合管坯+纵剖+热轧+冷轧工艺制备冷热轧双金属复合板材技术.此外,还提出并开发了采用复合材料制备技术生产难变形金属的工艺以及大变形铸铁板材和管材的

制备技术.离心复合铸造法制备双金属复合管坯技术可生产界面完全冶金结合的复合管坯;离心复合管坯+热挤压/热轧+冷轧工艺技术为油井管、化工用液体(或气体)管、石油天然气输送管、锅炉管、热交换器管、耐腐蚀结构管等高性能复合管材生产提供了低成本、短流程工业化生产工艺;离心复合管坯+纵剖+热轧+冷轧技术则为高性能、多层复合板材生产提供了低成本、短流程工业化生产工艺.

3.4 固液复合铝/铝、铝/铜双金属材料制备技术

上海交通大学轻合金精密成型国家工程研究中心研发的固液复合铝/铝、铝/铜双金属材料制备技术,是将铝条或铜条经适当表面处理后置入铸型,浇注铝液,通过重力铸造或挤压铸造的固液复合技术.采用该技术制备了界面具有良好冶金结合的6101/A356铝合金、纯铝/6101铝合金和纯铝/纯铜双金属复合材料.此技术可望应用于铜/铝接头、导电排和复合管等场合,也可拓宽到其他双金属体系的固液复合铸造和加工.

4 层状金属复合材料技术发展趋势

经过较长时间的研究开发,我国层状金属复合材料的制备和生产工艺日趋完善.各种固相或者液相之间的复合技术不断出现,不同组元组合而成的新型复合材料不断更新,以满足越来越高的产品发展需求.未来的层状金属复合材料技术发展趋势将包括新的复合加工方法、复合机制、材料性能和工程应用等方面的深入系统研究.

4.1 热交换器用铝合金复合材料发展趋势

满足高性能热交换器发展的低成本、小型化、高可靠性、高热传导性、长使用寿命和耐高温(对中冷器)要求;进一步提高铝合金性能,使铝合金复合材料具有更小的厚度、更高的钎焊后强度、更好的耐腐蚀性及成形性^[1],其中包括翅片合金有更高的热传导性和更好的抗塌陷性能,管料合金有更高的疲劳强度^[2];铝合金复合材料应可回收利用.为此,要优化铝合金成分,优化钎焊后晶粒组织^[3];开发中温钎料铝合金工艺、连续复合铸造工艺、冷轧复合工艺、挤压复合管技术和预涂钎剂工艺等.

4.2 研发新的金属复合工艺技术以制取新的金属基复合材料

新型金属基复合材料研发有赖于原有复合工艺技术的改进和新的复合工艺技术开发.金属基复合材料制备的固-固复合技术、固-液复合技术、半固态-半固态复合技术、液-液复合技术、组合复合技术

(复合铸造+轧制)在我国的多所大学已有研究,并开发了多种复合工艺.例如:固-固复合技术的旋锻复合、爆炸复合、真空热压、累积叠轧工艺;固-液复合技术的铸轧复合、复合铸造、热浸镀、喷射沉积工艺;液-液复合技术的液液铸轧、柔性连续铸轧、单机双流铸轧、充芯连铸(水平、垂直)工艺等^[4].这些新型复合工艺技术都有各自的特点和优势,尤其是在缩短工艺过程、降低制造成本和制备特种复合材料方面.要对这些新技术新工艺继续开展机理性、应用性的深入研究,稳定工艺技术参数,开展工业试验和产品性能检验,为产业化生产创造条件.

连续铸造法所制备的金属复层材料界面结合良好,且易于实现连续生产,因而受到越来越广泛的重视,已衍生出轧辊复层连铸法、液固铸轧法、复合线材铸拉法、反向凝固连铸法、水平磁场制动复合连铸法、双流浇注连铸法、双结晶器连铸法等工艺.要通过试验,选择优势工艺方法加以深化研究,取得成果,扩大应用.

5 结束语

近年来,国家大力支持复合材料发展.2012年,国务院发布的“‘十二五’国家战略性新兴产业发展规划”中就明确“大力发展新型功能材料、先进结构材料和复合材料.加快推广高性能复合材料在航空航天、风电设备、汽车制造、轨道交通等领域的应用”.国家发改委在“产业结构调整指导目录”中把“有色金属复合材料技术开发和应用”列入优先支持范围.“十三五”规划指导方针将新材料作为高新技术的基础和先导.2016年,国家自然科学基金委亦将“有色金属材料设计、制备、加工和应用中的关键问题”“多维、多尺度、多层次结构复合材料的优化设计原理及制备方法”作为重点支持项目,足见金属复合材料及其制备工艺技术研究开发的重要性和发展前景.

参考文献:

- [1] 凌亚标,孙兴隆.提高汽车铝散热器耐腐蚀性的途径[J].汽车零部件,2014,12:1-13.
- [2] 刘禹,王祝堂.汽车热交换铝材概览[J].轻合金加工技术,2011,39(5):1-16.
- [3] 周江,赵世庆.铝合金材料组织与金相图谱[M].北京:冶金工业出版社,2010.
- [4] 黄崇祺.中国金属导体制造业的创新开发与发展趋向[J].有色金属材料与工程,2016,37(3):63-71.